

PRODUCTION OF HIGH-DENSITY GRANULAR DETERGENT COMPOSITION

Patent Number: JP8325599

Publication date: 1996-12-10

Inventor(s): TANIMOTO HITOSHI; TOKUMOTO TSUTOMU; YAMAHOSHI HIROKI; MIYAHARA TSUTOMU

Applicant(s):: KAO CORP

Requested Patent: JP8325599

Application

Number: JP19950133749 19950531

Priority Number(s):

IPC Classification: C11D11/02 ; C11D1/72 ; C11D10/02 ; C11D11/00 ; C11D17/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a high-density granular detergent excellent in solubility and detergency at low temperature.

CONSTITUTION: In the process increasing the density of a spray-dried product consisting of a nonionic surfactant and builder by agitation granulation, a 5-20wt.% of water-containing nonionic surfactant of an ethylene oxide adduct to a primary or a secondary 10-16C alcohol of 4-12 average degree of polymerization is added to the spray-dried product to give this high-density granular detergent composition with a bulk density of $\geq 0.65\text{g/cm}^3$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

特開平8-325599

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C11D 11/02			C11D 11/02	
11/72			11/72	
10/02			10/02	
11/00			11/00	
17/06			17/06	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全12頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平7-133749	(71)出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22)出願日	平成7年(1995)5月31日	(72)発明者 谷本 均 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
		(72)発明者 徳元 勉 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内
		(74)代理人 弁理士 古谷 駿 (外3名)
		最終頁に統く

(54)【発明の名称】高密度粒状洗剤組成物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 アニオン性界面活性剤とビルダーを含有する噴霧乾燥生成物を攪拌造粒して高密度化する際に、炭素数10~16の1級もしくは2級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、エチレンオキサイド平均付加モル数が4~12であり、含水量が5~20重量%の含水非イオン性界面活性剤を当該噴霧乾燥生成物に添加して、嵩密度が 0.65 g/cm^3 以上の高密度粒状洗剤組成物を製造する。

【効果】 低温での溶解性と洗浄力の両方に優れた高密度粒状洗剤が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のアニオン性界面活性剤と少なくとも 1 種のビルダーを含有する噴霧乾燥生成物を搅拌造粒して嵩密度が 0.65 g/cm^3 以上の高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、炭素数 10~16 の 1 級もしくは 2 級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、エチレンオキサイド平均付加モル数が 4~12 であり、含水量が 5~20 重量 % の含水非イオン性界面活性剤を前記搅拌造粒時に添加することを特徴とする高密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【請求項 2】 前記非イオン性界面活性剤のエチレンオキサイド平均付加モル数が 5~10 である請求項 1 記載の高密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【請求項 3】 最終高密度粒状洗剤組成物が、アニオン性界面活性剤 10~40 重量 %、炭素数 10~16 の 1 級もしくは 2 級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、エチレンオキサイド平均付加モル数が 4~12 の非イオン性界面活性剤 1~10 重量 %、ビルダー 10~60 重量 % を含有する請求項 1 又は 2 記載の高密度粒状洗剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、洗濯水への分散溶解性が良好な高密度粒状洗剤組成物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、粉末洗剤は噴霧乾燥法により得られる低密度品が主流であったが、近年、洗剤の輸送、持ち運びや置き場所などの便宜性からより小型化された高密度洗剤が上市されている。例えば、特開昭 48-61511 号公報には界面活性剤 30% 以上を含有し、嵩密度が 0.5 g/cm^3 以上でかつ粒子径が $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内にある造粒洗剤組成物が開示されている。また特開昭 48-61511 号には、界面活性剤 30%~70% と各種洗剤ビルダー類を特定量乾式配合した嵩密度が 0.55 g/cm^3 以上の洗剤が開示されている。さらに特開昭 58-132093 号公報には、緊密に混合された陰イオン界面活性剤、および陰イオン重合体を含有する溶解性の改善された粒状洗浄剤組成物が開示されている。この公報は、非石鹼陰イオン活性剤に予め特定の水溶性陰イオン重合体を緊密に混合した物を調整することにより、水溶性の中性またはアルカリ性塩およびそれらの混合物を加えて製造された噴霧乾燥粒状混合物に他の洗剤成分を配合して得られた高密度（例えば 0.67 g/cm^3 程度）の粒状洗剤に関する発明である。

【0003】 しかしながら、この様な高密度の粉末洗剤は一般に満足すべき分散・溶解性を有しておらず、前述の特開昭 58-132093 号公報記載の例においても、冬季に一般に用いられるような冷水を使用する条件で、且つ洗剤粒子集団が比較的大きな機械力を受けないで一定時間

以上放置されるような条件では、その分散溶解性は未だ不充分であり、根本的な解決に至っていなかった。

【0004】 また、一般家庭で全自動洗濯機を使用する場合の様に起因する溶解性の低下の問題もある。すなわち、一般家庭で全自動洗濯機を使用する場合、まず洗濯機に高密度洗剤を所定量投入し次いで注水を行なうが、注水の間、洗濯機の搅拌は停止している状態であるため、洗剤粒子は分散されないで局所化された状態で存在し、ゆっくりと水の浸透を受け、それと共に粒子表面に非常に高濃度の洗剤成分と水の混じったペースト状の相が形成され、粒子同士の合一化が起こる。その結果、局所化された洗剤粒子全体が水和した高粘稠なペースト状の相で覆われ、注水後に開始される洗浄サイクルだけの機械力では分散しきれず、通常の洗濯時間では溶け残りが生じることがある。ペースト状の相の形成は水道水の温度が低い程顕著であり、特に組成物の界面活性成分が陰イオン界面活性剤主体である場合に起こりやすい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 高密度洗剤の溶解性・分散性の問題を解消すべく、本出願人等は以前、溶解性低下の原因として洗剤粒子中に存在する結晶性の無機塩に着目し、溶解性を向上させる手段としてソーダ灰等の結晶性無機塩の洗剤生地中の添加量を制限し、無機塩を乾式配合することを提案した（特開昭 62-167399 号公報）。しかしながらこの方法は、粒子同士の分級を防ぐために洗剤生地と結晶性粒子の粒径・嵩密度を管理する必要があり、加えて結晶性粒子を洗剤粒子と乾式配合する工程を必要とするため、従来の方法と比べて製造装置上、不利であった。

【0006】 一方、特開平 5-271700 号公報及び特開平 6-2000 号公報には結晶性無機塩の乾式混合量を抑えるために、洗剤スラリー中の炭酸カリウムの添加を提案しているが、炭酸カリウムは高価であるため、実用上必ずしも望ましいものであるとはいえない面もある。

【0007】 このように、粉末或いは粒状の高密度洗剤の溶解性・分散性の問題は未だ充分に解決されているとは言いがたく、洗浄力を低下させることなくこれらの問題を改善した高密度洗剤が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意研究の結果、少なくとも 1 種のアニオン性界面活性剤と少なくとも 1 種のビルダーを含有する噴霧乾燥生成物を搅拌造粒して高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、炭素数 10~16 の 1 級もしくは 2 級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、エチレンオキサイド平均付加モル数が特定範囲にあり且つ含水量が 5~20 重量 % の含水非イオン性界面活性剤を前記搅拌造粒時に添加することによって、得られた高密度粒状洗剤組成物の溶解性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

3

【0009】すなわち本発明は、少なくとも1種のアニオン性界面活性剤と少なくとも1種のビルダーを含有する噴霧乾燥生成物を攪拌造粒して嵩密度が0.65g/cm³以上の高密度粒状洗剤組成物を製造するにあたり、炭素数10~16の1級もしくは2級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、エチレンオキサイド平均付加モル数が4~12であり、含水量が5~20重量%の含水非イオン性界面活性剤を前記攪拌造粒時に添加することを特徴とする高密度粒状洗剤組成物の製造方法を提供するものである。

【0010】本発明の製造方法は、アニオン性界面活性剤及びビルダーを含有する噴霧乾燥生成物を攪拌造粒する際にエチレンオキサイド平均付加モル数及び含水量を限定した非イオン性界面活性剤を添加することを特徴とするものである。

【0011】このような特定範囲のエチレンオキサイド平均付加モル数及び水分を含有する非イオン性界面活性剤を用いることにより、非イオン性界面活性剤中に含まれた水分が徐々に噴霧乾燥生成物中の水和塩と結合することで均一な水和が行なわれる。均一に水和させることで低温の水中での水和塩の水和による洗剤粒子同士の結合・塊状化や、水と混合した洗剤がペースト化した際のペーストの硬化による溶解の遅延、洗剤の残留が回避される。一方、噴霧乾燥生成物を攪拌造粒する際に、水のみを添加した場合は、水と噴霧乾燥生成物が接触するとすぐに水和塩との水和が起こるため、水和塩の存在が不均一となり未水和の部分が数多く局在することで低温の水中での溶解性が不良となる。

【0012】本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、上記の通り含水量が5~20重量%、好ましくは5~10重量%のものである。非イオン性界面活性剤の含水量が5重量%より少ないと十分な水和塩の水和を行なわせるに至らない。また含水量が20重量%を超えると造粒物に含まれる水分が多くなりすぎて造粒物の物性が悪くなり、良好な品質の洗剤が得られない。

【0013】また、本発明に用いられる非イオン性界面活性剤は、炭素数10~16の1級もしくは2級アルコールのエチレンオキサイド付加物であるが、エチレンオキサイドの平均付加モル数は、4~12、好ましくは5~10である。非イオン性界面活性剤の原料となるアルコールの炭素数が上記範囲を外れるものは洗浄力に劣る。また、エチレンオキサイドの平均付加モル数が上記範囲を外れるものは洗浄力に劣り、また平均付加モル数が4未満であると水との混合性が悪くなる。最終洗剤の溶解性を考慮すると、非イオン性界面活性剤の最も好ましい態様は、アルキル鎖長12~14の1級アルコールにエチレンオキサイドを平均で5~10モル付加したポリオキシエチシアルキルエーテルを水分量が5~10%となる水溶液として用いることである。

【0014】本発明に用いられる少なくとも1種のアニ

4

オン性界面活性剤と少なくとも1種のビルダーを含有する噴霧乾燥生成物は、この種の噴霧乾燥生地を製造する公知の方法、例えば向流式噴霧乾燥装置を用いる方法等により調製される。

【0015】噴霧乾燥生成物の平均粒径は300~1000μm程度が好ましく、また噴霧乾燥生成物の水分は1~12重量% (105℃、2時間の減量) 程度が好ましい。

【0016】ついで、この噴霧乾燥生成物を、攪拌造粒して高嵩密度化する工程に供するが、攪拌造粒する方法

10 及び高嵩密度化する方法も公知の方法に準じて行なうことができる。噴霧乾燥生成物の攪拌造粒には、ハイスピードミキサー（攪拌転動造粒機）、ヘンシェルミキサー（高速攪拌造粒機）等のようないわゆる縦型ミキサーや、レディゲミキサー等のようないわゆる横型ミキサーのいずれを用いることもできる。また、噴霧乾燥生成物の高嵩密度化には、例えば特開昭61-69897号公報、特開昭61-69900号公報、特開平2-232299号公報、特開平2-232300号公報記載の方法等が用いられる。

【0017】本発明では、この噴霧乾燥の攪拌造粒工程20 で前記した特定の含水非イオン性界面活性剤を噴霧乾燥生成物に添加する。含水非イオン性界面活性剤の添加方法は限定されず、噴霧乾燥生成物に滴下する方法でも噴霧する方法でもよい。また、非イオン性界面活性剤は、水分を除いた量として、最終組成物中に1~10重量%、好ましくは1~5重量%となるように添加することが好ましい。非イオン性界面活性剤の添加量が多くなると粉末物性が低下する傾向を示す。

【0018】また、攪拌造粒後、流動性や非ケーリング性を向上するために適当な微粉体を表面被覆剤として造30 粒粒子に添加して造粒粒子の表面を被覆することもできる。表面被覆剤としては、例えばアルミノ珪酸塩、二酸化珪素、無定形シリカ誘導体等が挙げられ、これらの中でも一次粒子の平均粒径が10μm以下のものが好適である。表面被覆剤は造粒粒子100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~25重量部添加される。

【0019】本発明の製造方法に用いられる噴霧乾燥生成物は、少なくとも1種のアニオン性界面活性剤と少なくとも1種のビルダーを含有するものである。

【0020】アニオン性界面活性剤としては、以下のもの40 が挙げられる。

(1) 平均炭素数10~16のアルキル基を有する直鎖または分岐鎖（好ましくは直鎖）アルキルベンゼンスルホン酸塩

(2) 平均炭素数10~20の直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド、あるいはエチレンオキサイド/プロピレンオキサイド=0.1/9.9~9.9/0.1、あるいはエチレンオキサイド/ブチレンオキサイド0.1/9.9~9.9/0.1を、1分子内に平均1~8モル付加したアルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、好ましくは1級の炭素数12~18の直鎖ま

たは分岐鎖のアルキル基にエチレンオキサイドを平均1～3付加したアルキルエーテル硫酸塩

(3) 平均炭素数10～20のアルキル基またはアルケニル基を有するアルキルまたはアルケニル硫酸塩

(4) 平均10～20の炭素原子を1分子中に有するオレフィンスルホン酸塩

(5) 平均10～20の炭素原子を1分子中に有するアルカンスルホン酸塩

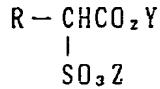
(6) 平均10～24の炭素原子を1分子中に有する飽和または不飽和脂肪酸塩

(7) 平均10～20のアルキルまたはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド、あるいはプロピレンオキサイド／エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド=0.1／9.9～9.9／0.1、あるいはエチレンオキサイド／ブチレンオキサイド=0.1／9.9～9.9／0.1を、1分子中に平均0.5～8モル付加したアルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩

(8) 下記の式で表される α -スルホ脂肪酸塩又はエステル

【0021】

【化1】



【0022】(式中Yは炭素数1～3のアルキル基(好ましくはメチル基)又は対イオンである。Zは対イオンである。Rは炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を表す。)

(9) その他、飽和又は不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステル又はその塩が例示される。

【0023】上記の中で特に好ましいアニオン性界面活性剤としては、(1)、(2)、(3)及び(6)である。

【0024】アニオン性界面活性剤の配合量は限定されないが、洗浄力や溶解性の面から、最終洗剤組成物中10～40重量%、好ましくは20～35重量%配合するのがよい。

【0025】また、ビルダーとしては、通常の洗剤用のビルダーとして知られているものを用いることができ、具体的には以下のようなものが使用できる。ビルダーは、最終組成物中に通常10～60重量%配合される。

【0026】(1) 無機ビルダー

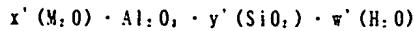
1) 炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、JIS 1号珪酸ナトリウム等のアルカリ金属珪酸塩に代表されるアルカリ性塩。

2) 硫酸ナトリウムなどの中性塩。

3) オルソリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、フィチン酸塩

などのリン酸塩(ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩)。

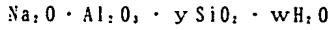
4) 更に以下の結晶性アルミノ珪酸塩、又は上記のアルカリ金属珪酸塩とは異なる結晶性層状珪酸塩も挙げることができる。具体的には次式で示される結晶性アルミノ珪酸塩が挙げられる。



(式中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子、x', y', w'は各成分のモル数を表わし、一般的には、

10 0.7 ≤ x' ≤ 1.5, 0.8 ≤ y' ≤ 6, w'は任意の定数である。)

これらの中で、特に次の一般式で示されるものが好ましい。



(式中、yは1.8～3.0、wは1～6の数を表わす。)

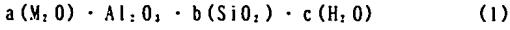
また、下式



(式中、Mはアルカリ金属を表わし、x, yは1.5 ≤ x ≤ 4, y ≤ 25、好ましくはy ≤ 20、更に好ましくはy =

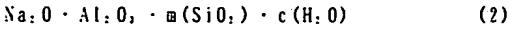
20 0である。)で示される結晶性層状珪酸塩も挙げられる。この化合物は、特開昭60-227895号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを200～1000°Cで焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は、例えばPhys. Chem. Glasses. 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。また、この結晶性層状珪酸塩は例えばヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」(σ-Na:Si:O₄)として微粉末状、粉末状、顆粒状のものが入手でき、本発明では粒径が5～500μmのものを使用できるが、好ましくは10～300μmのものである。

【0027】5) 更に、高吸油性で且つ陽イオン交換能の高い吸油性担体として下記一般式(1)で表される吸油性非晶質アルミノ珪酸塩が例示される。吸油性担体は液状の非イオン性界面活性剤を使用する粉末洗剤の場合において好ましいビルダーである。



(式中、Mはアルカリ金属原子、a, b, cは各成分のモル数を表し、0.7 ≤ a ≤ 2.0, 0.8 ≤ b < 4, cは任意の正数である。)

40 特に次の一般式(2)



[ここで、aは1.8～3.2, cは1～6の数を表す。]で表されるものが好ましい。本発明で使用可能な高吸油性且つ高イオン交換能を有する前記非晶質アルミノ珪酸塩の製法は、例えばSiO₄とM:0(Mはアルカリ金属を意味する)のモル比がSiO₄/M:0 = 1.0～4.0であり、H:0とM:0のモル比がH:0/M:0 = 12～200である珪酸アルカリ金属塩水溶液に、M:0とAl:0のモル比がM:0/Al:0 = 1.0～2.0であり、H:0とM:0のモル比がH:0/M:0 = 6.0～500である低アルカリアルミン酸アルカリ金

属塩水溶液を15~60℃、好ましくは30~50℃の温度のもとで強攪拌下に添加する。また、アルミニウムアルカリ金属塩水溶液に珪酸アルカリ金属塩水溶液を添加してもよい。次いで生成した白色沈澱物スラリーを70~100℃、好ましくは90~100℃の温度で10分以上10時間以下、好ましくは5時間以下加熱処理し、その後濾過、洗浄、乾燥することにより有利に得ることができる。この方法によりイオン交換能100 CaCO₃ mg/g以上、吸油能200ml/100 g以上の非晶質アルミニウム珪酸塩吸油性担体を容易に得ることができる(特開昭62-191417号公報、特開昭62-191419号公報参照)。

【0028】これらの無機ビルダーの中では、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、結晶性アルミニウム珪酸塩、結晶性層状珪酸塩がより好ましい。特に、結晶性アルミニウム珪酸塩(ゼオライト)としては、A型、X型ゼオライトに代表される一次粒子の平均粒子径が0.1~10 μmの合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末及び/又はゼオライトスラリーを乾燥して得られるゼオライト凝集乾燥粒子として配合される。ゼオライトは、通常、全組成物中に5~60重量%配合してもよい。

【0029】(II)有機ビルダー

有機ビルダーとしては以下の物質が例示される。

- 1) エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,2-トリホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸及びその誘導体、エタンヒドロキシ-1,1,2-トリホスホン酸、エタン-1,2-ジカルボキシ-1,2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸等のホスホン酸の塩
- 2) 2-ホスホノブタン-1,2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2,3,4-トリカルボン酸、α-メチルホスホノコハク酸等のホスホノカルボン酸の塩
- 3) アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸の塩
- 4) ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチレンジアミン五酢酸塩等のアミノボリ酢酸塩
- 5) ポリアクリル酸、特開昭54-52196号公報記載のポリグリオキシル酸塩、ポリアコニット酸、ポリイタコン酸、ポリシトラコン酸、ポリフマル酸、ポリマレイン酸、ポリメタコン酸、ポリ-α-ヒドロキシアクリル酸、ポリビニルホスホン酸、スルホン化ポリマレイン酸、無水マレイン酸-ジイソブチレン共重合体、無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体、無水マレイン酸-エチレンクロスリンク共重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-アクリロニトリル共重合体、無水マレイン酸-ブタジエン共重合体、無水マレイン酸-イソブレン共重合体、無水マレイン酸と一酸化炭素から誘導されるポリ-β-ケトカルボン酸、イタコン酸、エチレン共重合体、イタコ

ン酸-アコニット酸共重合体、イタコン酸-マレイン酸共重合体、イタコン酸-アクリル酸共重合体、マロン酸-メチレン共重合体、イタコン酸-フマル酸共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、エチレングリコール-エチレンテレフタレート共重合体、ビニルビロリドン-酢酸ビニル共重合体、1-ブテン-2,3,4-トリカルボン酸-イタコン酸-アクリル酸共重合体、第四アンモニウム基を有するポリエステルポリアルデヒドカルボン酸、エボキシコハク酸のシス-異性体、ポリ[N,N-ビス(カルボキシメチル)アクリルアミド]、ポリ(オキシカルボン酸)、デンブンコハク酸あるいはマレイン酸あるいはテレフタル酸エステル、デンブンリン酸エステル、ジカルボキシデンプン、ジカルボキシメチルデンプン、カルボキシルメチルセルロース、コハク酸エステル等の高分子電解質

6) ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、カルボキシメチルセルロース、冷水可溶性ウレタン化ポリビニルアルコール等の非解離高分子

7) ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、シクロヘキサン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、テトラヒドロフラン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、テトラヒドロフラン-2,2,5,5-テトラカルボン酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、ショ糖、ラクトース、ラフィノース等のカルボキシメチル化物、ベンタエリスリトールのカルボキシメチル化物、グルコン酸のカルボキシメチル化物、多価アルコールあるいは糖類と無水マレイン酸あるいは無水コハク酸との縮合物、オキシカルボン酸と無水マレイン酸あるいは無水コハク酸との縮合物、メリット酸で代表されるベンゼンポリカルボン酸、エタン-1,1,2,2-テトラカルボン酸、エテン-1,1,2,2-テトラカルボン酸、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸、ブタン-1,4-ジカルボン酸、シュウ酸、スルホコハク酸、デカン-1,10-ジカルボン酸、スルホトリカルバリ酸、スルホイタコン酸、リンゴ酸、オキシジコハク酸、グルコン酸、CMOS、ビルダーW等の有機酸塩。

【0030】これらの有機ビルダーの中では、クエン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリグリオキシル酸塩、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリエチレングリコールがより好ましい。

【0031】なお本発明においては、最終的な高密度洗剤組成物に下記成分を配合することができ、各成分の性質によって噴霧乾燥生成物中に予め添加しても、造粒中に添加しても、或いは造粒後にアフターブレンドしてもよい。

【0032】(I) その他の界面活性剤
本発明で規定する以外の非イオン性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、スルホン酸型両性界面活性剤、リン酸エステル系界面活性剤、又はカチオン性界面活性剤

(アミン類も含む) 等

(2) 漂白劑

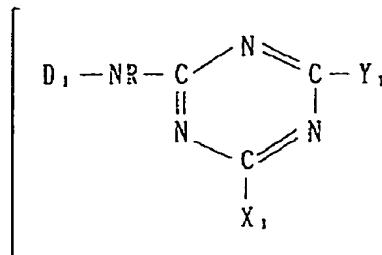
過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム（1水塩が好ましい）、又は硫酸ナトリウム過酸化水素付加体等が挙げられ、特に過炭酸ナトリウムが好ましい。

(3) 漂白活性化剤

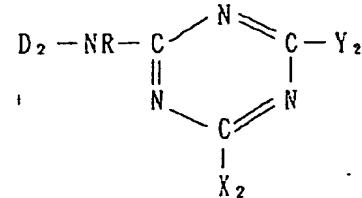
テトラアセチルエチレンジアミン、アセトキシベンゼンスルホン酸塩、特開昭59-22999号公報、特開昭63-258447号公報、もしくは特開平6-316700号公報記載の有機過酸化物、または遷移金属を金属イオン封鎖剤で安定化させた金属触媒等

(4) 酵素 (本来的に酵素作用を洗浄工程中になす酵素である。)

酵素の反応性から分類すると、ヒドロラーゼ類、ヒドロラーゼ類、オキシドレダクターゼ類、デスマラーゼ類、トランスフェラーゼ類及びイソメラーゼ類が挙げられるが、本発明にはいずれも適用できる。特に好ましいのはヒドロラーゼ類であり、プロテアーゼ、エステラーゼ、リバーゼ、カルボヒドロラーゼ、ヌクレアーゼ、セルラーーゼ及びアミラーゼが含まれる。プロテアーゼの具体例は、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターーゼ、スプチリシン、BPN、パパイン、プロメリン、カルボキシペプチダーゼA及びB、アミノペプチダーゼ、アスパーギロペプチダーゼA及びBであり、市販品として、サビナーゼ、アル



〔0035〕 (式中、D₁ は青色乃至紫色のモノアゾ、ジスアゾ又はアントラキノン系色素残基を表わし、X₁ 及び Y₁ は水酸基; アミノ基、水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基又はアルコキシ基で置換されていることもある脂肪族アミノ基; ハロゲン原子、水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、低級アルキル基又は低級アルコキシ基で置換されていることもある芳香族アミノ基又は環状脂肪族アミノ基を表わし) R は水素原子又は低級アルキル基



〔0037〕 (式中、D₁は青色乃至紫色のアゾ又はアントラキノン系色素残基を表わし、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わし、X₁及びY₁は同一又は相異なるアル

カラーゼ（ノボインダストリー社）、API 21（昭和電工（株））、マクサカル（ギストプロケイデス社）、特開平5-43892号公報記載のプロテアーゼK-14もしくはK-16がある。エステラーゼの具体例は、ガストリックリバーゼ、パンクレアチックリバーゼ、植物リバーゼ類、ホスホリバーゼ類、コリンエステラーゼ類及びホスホターゼ類がある。例えばリバーゼとしては、リボラーゼ（ノボインダストリー社）等の市販のリバーゼを用いることができる。カルボヒドラーーゼの具体例としては、セルラーゼ、マルターゼ、サッカラーゼ、アミラーゼ、ペクチナーゼ、リゾチーム、 α -グリコシダーゼ及び β -グリコシダーゼが挙げられる。また、セルラーゼとしては、例えば市販のセルザイム（ノボインダストリー社）、特開昭63-264699号公報の請求項4記載のセルラーゼが使用でき、アミラーゼとしては、例えば市販のターマミル（ノボインダストリー社）等が使用できる。

【0033】(5) 酵素安定剤

還元剤（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム）、カルシウム塩、マグネシウム塩、ポリオール、ホウ素化合物など

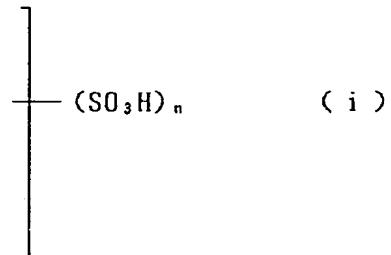
20 合物など

(6) 青味付剤

各種の青味付剤も必要に応じて配合できる。例えば次の式 (i) 及び式(ii)の構造のものが採用される。

(0034)

【化 2】



を表わす。ただし、R が水素原子を表わす場合であつて、①X₁ 及びY₁ が同時に水酸基又はアルカノールアミノ基を表わす場合、並びに②X₁ 及びY₁ のいずれか一方が水酸基であり、他方がアルカノールアミノ基である場合を除く。n は 2 以上の整数を表わす。)

[0 0 3 6]

40 【化 3】



カノールアミノ基又は水酸基を表わす。)

(7) ケーキング防止剤

50 ケーキング防止剤としては、パラトルエンスルホン酸

塩、キシレンスルホン酸塩、酢酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土、酸化マグネシウム等が挙げられる。なお、微粉末シリカ等で多孔質のものは、非イオン性界面活性剤の担体として使用できる。また、粘土（スメクタイト状粘土）は、柔軟化剤としても効果的である。

【0038】(8) 酸化防止剤

酸化防止剤としては、第3ブチルヒドロキシトルエン、4,4'-ブチリデンビス-（6-第3ブチル-3-メチルフェノール）、2,2'-ブチリデンビス-（6-第3ブチル-4-メチルフェノール）、モノスチレン化クレゾール、ジスチレン化クレゾール、モノスチレン化フェノール、ジスチレン化フェノール、1,1'-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等が挙げられる。

【0039】(9) 蛍光染料

蛍光染料として、4,4'-ビス-（2-スルホスチリル）-ビフェニル塩、4,4'-ビス-（4-クロロ-3-スルホスチリル）-ビフェニル塩、2-（スチリルフェニル）ナフトチアゾール誘導体、4,4'-ビス（トリアゾール-2-イル）スチルベン誘導体、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体の1種又は2種以上を、組成物中に0～1重量%含有することができる。

【10】光活性化漂白剤

スルホン化アルミニウムフタロシアニン、スルホン化亜鉛フタロシアニンの1種又は2種を組成物中に0～0.2重量%含有することができる。

【11】香料

香料としては、従来洗剤に配合される香料、例えば特開

昭63-101496号公報記載の香料を使用することができる。

(12) 消泡剤

消泡剤としては、例えばシリコーン／シリカ系のものが挙げられ、特開平3-186307号公報記載の方法を用いて製造した消泡剤造粒物を用いてもよい。

【0040】上記した本発明の製造方法により製造された粒状洗剤組成物の嵩密度は0.65 g/cm³以上、好ましくは0.65～0.85 g/cm³、更に好ましくは0.70～0.82 g/cm³である。

【0041】

【発明の効果】本発明によって製造された高密度粒状洗剤組成物は、造粒時に水和塩が均一に水和して粒子中に存在するため、洗剤粒子の結合や塊状化が回避され、溶解性が向上する。特に、本発明により得られた高密度洗剤組成物は、低温の洗濯水を用いた場合でも優れた溶解性を示し、且つ十分な洗浄力も発揮する。

【0042】

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0043】実施例1～10及び比較例1～6

(1) 噴霧乾燥生成物の調製

表1に示す成分を水と混合して固形分が50重量%の洗剤スラリーを調整した（温度65℃）。この洗剤スラリーを向流式噴霧乾燥装置で噴霧乾燥して噴霧乾燥生成物a～eを得た。得られた噴霧乾燥生成物の水分（105℃、2時間の減量）は何れも5%であった。

【0044】

【表1】

	噴霧乾燥生成物(重量部)				
	a	b	c	d	e
LAS-Na (C ₁₀ ~C ₁₄)	25	25	20	18	0
AS-Na (C ₁₂ ~C ₁₆)	5	3	5	6	0
AOS-Na (C ₁₄ ~C ₁₈)	0	0	0	4	0
α -SFE-Na (C ₁₄ ~C ₁₈)	0	0	0	0	17
ノニオン界面活性剤	0	2	3	3	3
石 鎮 (C ₁₄ ~C ₂₀)	3	3	3	3	3
ゼオライト (4A型)	15	15	10	10	20
クエン酸 3ナトリウム	0	0	5	0	0
2号珪酸ナトリウム	12	0	10	0	0
1号珪酸ナトリウム	0	12	0	10	0
炭酸ナトリウム (デンス粒状)	14	10	10	10	4
炭酸カリウム	0	2	0	2	5
硫酸ナトリウム	1.5	1.5	7.6	7.4	22.5
亜硫酸ナトリウム	1	1	1	1	1
ポリアクリル酸ナトリウム (M _w ≈8000)	1	1	0	0	3
AA/MAコポリマー	1	3	4	8	0
ポリエチレングリコール (M _w ≈10000)	1	1	1	2	1
チノパール CBS-X	0.1	0	0.2	0.2	0.2
チノパール DMS-X	0.2	0.2	0	0.2	0.1

【0045】(注)表1中の記号は以下の意味である。

・ LAS-Na ; 直鎖アルキル(C₁₀~C₁₄)ベンゼンスルホン酸ナトリウム

・ AS-Na ; アルキル(C₁₂~C₁₆)硫酸ナトリウム

・ AOS-Na ; アルファオレフィン(C₁₄~C₁₈)スルホン酸ナトリウム

・ α -SFE-Na ; α -スルホ脂肪酸(C₁₄~C₁₈)メチルエステルナトリウム

・ ノニオン活性剤 ; ポリオキシエチレンアルキルエーテル(アルキル基の炭素12~14の第1級アルコールにエチレンオキシドを平均10モル付加)

・ AA/MAコポリマー ; アクリル酸/マレイン酸共重合体ナトリウム塩(モノマー比3:7, M_w≈70000, 中和度80%)、商品名「SokalanCP-5」(BASF社製)

・ チノパール CBS-X ; 蛍光染料、ジスチリルビフェニル誘導体(チバガイギー社製)

・ チノパール DMS-X ; 蛍光染料、ビス-(トリアジニルアミノ)-スチルベン-ジスルホン酸誘導体(チバガイギー社製)

(2) 高密度洗剤組成物の調製

上記で得られた噴霧乾燥生成物a~eと表2或いは表3に示す成分をレディゲミキサー(松坂貿易(株)、実施

例1~4及び比較例1~2に使用)もしくはハイスピードミキサー(深江工業(株)、実施例5~10及び比較例3~6に使用)を用いて搅拌造粒した。ここで、非イオン性界面活性剤は所望の量を滴下して噴霧乾燥生成物に添加した。また、造粒終了1分前に平均粒径2.7 μm の粉末ゼオライト(4A型、トヨビルダー、東ソー(株)製)を5重量部追加添加して流動性を改善した。得られた粉末洗剤組成物の嵩密度は0.70~0.82 g/cm³であった。

【0046】次に、この粉末洗剤組成物を1.4 mmの目開きのふるいでふるい分けし、ふるい上の残留物は粉碎機で粉碎した後にふるい通過物とブレンドした。このふるい分け終了品に対して粉末ゼオライト(4A型、トヨビルダー、東ソー(株)製)3重量部、酵素(API-21H、昭和電工(株)製)1重量部をブレンドして最終粉末洗剤組成物を得た。なお、最終粉末洗剤組成物の平均粒径は300~400 μm であった。この粉末洗剤組成物の洗浄力と溶解性の評価を以下の方法により行なった。

【0047】(3) 溶解性の評価

松下電器産業(株)製全自動洗濯機4.2kg「愛妻号NA-F42yl」を用い、洗濯槽底部一端に洗剤33gをまとめて置き、その上に衣料(木綿肌着60重量%とポリエステル

／綿混のワイシャツ40重量%）を3kg投入し、5℃の水道水を毎分10リットルの流速で洗剤に直接水があたらないうように40リットルになるまで4分間かけて注水する。その後手洗い水流の設定で攪拌を3分間行い、排水して洗濯槽に残留する洗剤を目視判定する。その結果を表2及び表3に示す。なお、判定基準は以下の通りである。

◎：残留洗剤なし

○：僅かに小粒状の残留洗剤あり

△：多数の小粒状残留洗剤又は僅かに塊状残留洗剤あり

×：塊状の残留洗剤がかなり残る

【0048】

【表2】

配合成分（重量部）	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
噴霧乾燥生成物 a	84	84	—	—	—	—	—	—
噴霧乾燥生成物 b	—	—	84	84	—	—	—	—
噴霧乾燥生成物 c	—	—	—	—	84	84	—	—
噴霧乾燥生成物 d	—	—	—	—	—	—	84	84
噴霧乾燥生成物 e	—	—	—	—	—	—	—	—
造粒時	含水ノニオン界面活性剤 ^② (含水率5%)	7	—	—	—	—	—	6
	含水ノニオン界面活性剤 ^② (含水率10%)	—	5	4	—	—	—	3
	含水ノニオン界面活性剤 ^② (含水率15%)	—	—	—	3	2	—	—
添加成分	含水ノニオン界面活性剤 ^② (含水率20%)	—	—	—	—	—	4	—
	含水ノニオン界面活性剤 ^② (含水率50%)	—	—	—	—	—	—	—
	ノニオン界面活性剤 ^① (含水率0%)	—	—	—	—	—	—	—
	水道水	—	—	—	—	—	—	—
	粉末ゼオライト					5		
後添加	粉末ゼオライト					3		
	酵素					1		
	溶解性評価	◎	◎	◎	◎	○	○	◎

*1 ノニオン界面活性剤：アルキル基炭素数12の第1級アルコールにエチレンオキサイドを平均で8モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル。

*2 含水ノニオン界面活性剤：上記ノニオン活性剤に適宜水を添加してそれぞれの含水量となるように調整した。

【0049】

【表3】

配合成分(重量部)	実施例		比較例					
	9	10	1	2	3	4	5	6
噴霧乾燥生成物 a	—	—	84	84	—	—	—	—
噴霧乾燥生成物 b	—	—	—	—	84	—	—	—
噴霧乾燥生成物 c	—	—	—	—	—	84	—	—
噴霧乾燥生成物 d	—	—	—	—	—	—	84	—
噴霧乾燥生成物 e	84	84	—	—	—	—	—	84
造粒時添加分	含水ノニオン界面活性剤 ^{**} (含水率5%)	—	—	—	—	—	—	—
造粒時添加分	含水ノニオン界面活性剤 ^{**} (含水率10%)	—	—	—	—	—	—	—
造粒時添加分	含水ノニオン界面活性剤 ^{**} (含水率15%)	—	8	添	—	—	—	—
造粒時添加分	含水ノニオン界面活性剤 ^{**} (含水率20%)	4	—	加	—	—	—	—
造粒時添加分	含水ノニオン界面活性剤 ^{**} (含水率50%)	—	—	せ	—	3	2	—
造粒時添加分	ノニオン界面活性剤 ^{**} (含水率0%)	—	—	す	4	—	—	—
水道水	—	—	—	—	—	—	1	2
粉末ゼオライト	5		5					
後添加酵素	粉末ゼオライト	3		3				
後添加酵素	酵素	1		1				
溶解性評価	○	○	×	×	△	△	×	×

*1 ノニオン界面活性剤：アルキル基炭素数12の第1級アルコールにエチレンオキサイドを平均で8モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル。

*2 含水ノニオン界面活性剤：上記ノニオン活性剤に適宜水を添加してそれぞれの含水量となるように調整した。

【0050】実施例11～13及び比較例7～9

実施例1、3、5で得られた粉末洗剤組成物と、非イオン性界面活性剤としてエチレンオキサイド平均付加モル数が15のポリオキシエチレンアルキル(C₁₁～C₁₄)エーテルを用いた場合の溶解性及び洗浄力を評価した。ここで、洗浄力の評価は以下の方法により行なった。その結果を表4に示す。なお、各比較例の粉末洗剤組成物は何れも対応する実施例と同様のミキサーを用いて攪拌造粒した。

【0051】(4) 洗浄力の評価

洗剤水溶液1リットルに、下記組成の汚垢が塗布された10×10cmの人工汚染布12枚を入れ、浴比が1/60になるように同一サイズの汚染していない布を更に加えターゲトメーターにて100 r.p.m.で次の条件で洗浄した。

(汚垢の組成)

綿実油 60重量%

コレステロール 10重量%

30 オレイン酸 10重量%

パルミチン酸 10重量%

液体及び固体パラフィン 10重量%

(洗浄条件)

洗浄時間：10分

洗剤濃度：0.067 重量%

水温：20°C

水の硬度：4°DH

すぎ；水道水にて5分間

洗浄力は汚染（インジケーターとしてカーボンブラックを常用により混入）前の原布及び洗浄前後の汚染布の反射率を測色計にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求めた。その結果を表4に示すが、表4には汚染布12枚についての洗浄率の平均値を示す。

【0052】

【数1】

$$\text{洗浄率} (\%) = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

【0053】

【表4】

配合成分(重量部)			実施例		比較例	
			1 1	1 2	1 3	7
噴霧乾燥生成物 a		84	—	—	84	—
噴霧乾燥生成物 b		—	84	—	—	84
噴霧乾燥生成物 c		—	—	84	—	—
造粒時添加成分	含水ノニオン界面活性剤 EO 8	含水率 5%	7	—	—	—
		含水率 10%	—	4	—	—
		含水率 15%	—	—	2	—
	含水ノニオン界面活性剤 EO 15	含水率 5%	—	—	—	7
		含水率 10%	—	—	—	4
		含水率 15%	—	—	—	2
粉末ゼオライト		5			5	
後添加	粉末ゼオライト	3			3	
	酵素	1			1	
洗浄率(%)			81	59	57	49
溶解性評価			◎	◎	○	○
					○	○

* 1 含水ノニオン界面活性剤EO 8 ; アルキル基炭素数12の第1級アルコールに、エチレンオキサイドを平均で8モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテルに水を添加してそれぞれの含水量となるように調整したもの。

* 2 含水ノニオン界面活性剤EO15 ; アルキル基炭素数12の第1級アルコールに、エチレンオキサイドを平均で15モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテルに水を添加してそれぞれの含水量となるように調整したもの。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶

//(C11D 10/02

1:72

1:22

1:29

1:14

1:04

1:06

1:28

1:10

1:34

3:10

3:04

3:08

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3:06

3:065)

(72) 発明者 山星 浩樹
和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 宮原 務
和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会
社研究所内